

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-217923

(43)Date of publication of application : 27.08.1996

(51)Int.Cl.

C08L 21/00

B32B 25/08

B60C 5/14

C08L101/00

(21)Application number : 07-028318

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

(22)Date of filing : 16.02.1995

(72)Inventor : TAKEYAMA SHUICHI
SOEDA YOSHIHIRO
KAWAGUCHI TAKESHI

(54) POLYMER COMPOSITION FOR TIRE AND PNEUMATIC TIRE MADE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymer composition which can give a lightweight tire when used as the air permeation preventing layer of a pneumatic tire, excellent in a balance between air permeation resistance and flexibility and adhesion of the layer and rubber.

CONSTITUTION: This polymer composition for a tire having an air permeability coefficient of 25×10^{-12} cc.cm/cm².sec.cmHg or below and a Young's modulus of 1-500MPa comprises at least 10wt.% thermoplastic resin (A) having an air permeability coefficient of 25×10^{-12} cc.cm/cm².sec.cmHg or below and a Young's modulus of above 500MPa, at least 10wt.% elastomer (B) having an air permeability coefficient of above 25×10^{-12} cc.cm/cm².sec.cmHg and a Young's modulus of 500MPa or below, and 3-70wt.% another thermoplastic resin (C) based on components A, B and C, provided that the entire amount of components A and B being 30wt.% or above. The resin C has a difference between the critical surface tension of this component used as a tire and that of the mating rubber layer of 3mN/m or below.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3212470

[Date of registration] 19.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] An air transmission coefficient (A) 25×10^{-12} cc-cm/cm² Young's modulus by below sec and cmHg - 500MPa(s) At least a kind of thermoplastics of ** For 10 % of the weight or more per total polymer component weight, and (B) air transmission coefficient, Young's modulus is 500MPa(s) at 25×10^{-12} cc-cm/cm², sec, and cmHg **. At least a kind of following elastomer components at 10 % of the weight or more per total polymer component weight It contains in the amount from which total quantity [of a component (A) and a component (B)] (A) + (B) becomes 30 % of the weight or more per total polymer component weight. A critical-surface-tension difference with the rubber layer at the time of using it for the thermoplastics of the (C) aforementioned (A) component as a tire which faces other thermoplastics of 3 or less mN/m And (A), (B) For the air transmission coefficient which reaches and contains 3 - 70 % of the weight per sum total weight of the (C) component, Young's modulus is 1-500MPa in below 25×10^{-12} cc-cm/cm², sec, and cmHg. Polymer constituent for tires.

[Claim 2] The polymer constituent for tires according to claim 1 whose thermoplastics of the aforementioned (A) component is a kind of thermoplastics chosen from the group of a polyamide system resin, a polyester system resin, the poly nitril system resin, a poly (meta) acrylate system resin, a polyvinyl system resin, a cellulose system resin, a fluorine system resin, and an imido ** resin at least.

[Claim 3] The polymer constituent for tires according to claim 1 or 2 whose elastomer of the aforementioned (B) component is a kind of elastomer chosen from the group of diene system rubber and its hydrogenation object, olefin system rubber, ** halogen system rubber, silicone rubber, ** sulfur rubber, a fluororubber, and thermoplastic elastomer at least.

[Claim 4] A resin constituent given in any 1 term of the claims 1-3 in which the elastomer of a component (B) forms the discontinuous phase in a constituent.

[Claim 5] An air transmission coefficient (A) 25×10^{-12} cc-cm/cm² Young's modulus by below sec and cmHg - 500MPa(s) At least a kind of thermoplastics of ** For 10 % of the weight or more per total polymer component weight, and (B) air transmission coefficient, Young's modulus is 500MPa(s) at 25×10^{-12} cc-cm/cm², sec, and cmHg **. At least a kind of following elastomer components at 10 % of the weight or more per total polymer component weight It contains in the amount from which total quantity [of a component (A) and a component (B)] (A) + (B) becomes 30 % of the weight or more per total polymer component weight. A critical-surface-tension difference with the rubber layer at the time of using it for the thermoplastics of the (C) aforementioned (A) component as a tire which faces other thermoplastics of 3 or less mN/m And (A), (B) For the air transmission coefficient which reaches and contains 3 - 70 % of the weight per total weight of the (C) component, Young's modulus is 1-500MPa in below 25×10^{-12} cc-cm/cm², sec, and cmHg. Pneumatic tire which used the layer of the polymer constituent for tires for the air transparency prevention layer.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the pneumatic tire which used for the air transparency prevention layer the polymer constituent for tires and it which can make thin air transparency prevention layers, such as an inner liner layer, and can attain lightweight-ization of a tire, without spoiling the pneumatic pressure retentivity in the tire of a pneumatic tire in more detail about the polymer constituent for tires which was excellent in the balance of air-proof permeability and flexibility, and was further excellent in the adhesive property with rubber.

[0002]

[Description of the Prior Art] Reduction of specific fuel consumption is one of the big technical technical problems in an automobile, and is becoming what also has the still stronger demand to lightweight-izing of a pneumatic tire as part of this cure.

[0003] By the way, in order to hold a tire pressure uniformly, the inner liner layer which consists of rubber of low permeability, such as isobutylene isoprene rubber, is prepared in the inside of a pneumatic tire. However, since halogenation isobutylene isoprene rubber has large hysteresis loss and an inner liner rubber layer deforms with deformation of a carcass layer when flapping arises in the inside rubber of a carcass layer, and an inner liner layer in the gap between carcass codes after vulcanization of a tire, there is a problem that rolling resistance increases. For this reason, generally both are joined through the rubber sheet called tie rubber with small hysteresis loss between the inside rubber of an inner liner layer (halogenation isobutylene isoprene rubber) and a carcass layer. Therefore, in addition to the inner liner layer thickness of halogenation isobutylene isoprene rubber, the thickness of tie rubber was added, and it became the thickness which exceeds 1mm (1000 micrometers) as the whole layer, and was set to one of the causes which increases the weight of a product tire as a result.

[0004] It replaces with low permeability rubber, such as isobutylene isoprene rubber, as an inner liner layer of a pneumatic tire, and the technology using various material is proposed. For example, in JP,47-31761,B, an air transmission coefficient [cm^3 (reference condition) / $\text{cm}\cdot\text{sec}$, and mmHg] is 10×10^{-13} at 30 degrees C to the inside of a vulcanization tire. It is 50×10^{-13} at the following and 70 degrees C. Applying the solution or dispersion liquid of synthetic resin, such as the following polyvinylidene chlorides, a saturated-polyester resin, and polyamide resin, by 0.1mm or less is indicated.

[0005] however, the technology of an indication in this official report -- the carcass inner skin of a vulcanization tire -- or although preparing the enveloping layer of synthetic resin which has a specific air transmission coefficient in inner-liner inner skin, and making thickness of a synthetic-resin enveloping layer it at 0.1mm or less is indicated, the pneumatic tire indicated by this official report has a problem in the adhesive property of rubber and a synthetic-resin film, and it has the fault that an inner-liner layer is inferior to thermal resistance and moisture resistance (or water resistance)

[0006] Halogenation processing (the liquid for chloridization known from the former, a bromine solution, and an iodine solution are used) of the tire inside is carried out to JP,5-330307,A, and forming the polymer coat (10-200 micrometers of thickness) of a blend of methoxymethyl-ized nylon, copolymerization nylon, polyurethane, the blend of a polyvinylidene chloride and polyurethane, and a polyvinylidene fluoride on it is indicated.

[0007] Furthermore, the pneumatic tire which makes the thin film of methoxymethyl-ized nylon an inner liner is indicated by JP,5-318618,A, and according to this technology, the pneumatic tire is manufactured by sprinkling or applying the solution or emulsion of methoxymethyl-ized nylon to a green tire inside, and vulcanizing a tire subsequently, or sprinkling or applying the solution or emulsion of methoxymethyl-ized nylon to the tire inside

after vulcanization. however, it has the fault said that it is difficult to hold the homogeneity of thickness in this official report in addition to the fact which is inferior to the water resistance and thin film also in the technology of an indication

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the various material for the inner liner layers of a pneumatic tire replaced with isobutylene isoprene rubber is proposed as above-mentioned, it has still come to be put in practical use. Especially the material that was excellent in the balance of air-proof permeability and flexibility required as an inner liner layer of a pneumatic tire, and was further excellent in the adhesive property with rubber has still come to be developed. Therefore, the purpose of this invention is to offer the pneumatic tire which constituted the air transparency prevention layer using the polymer constituent for tires and it optimal as an object for the air transparency prevention layers of a pneumatic tire which enabled lightweight-ization of a tire, were excellent in balance with air-proof permeability and flexibility, and were excellent in the adhesive property with a rubber layer, without spoiling the pneumatic pressure retentivity of a pneumatic tire.

[0009]

[Means for Solving the Problem] If this invention is followed (A) An air transmission coefficient 25×10^{-12} cc-cm/cm² Young's modulus by below sec and cmHg - 500MPa(s) At least a kind of thermoplastics of ** For 10 % of the weight or more per total polymer component weight, and (B) air transmission coefficient, Young's modulus is 500MPa(s) at 25×10^{-12} cc-cm/cm², sec, and cmHg **. At least a kind of following elastomer components at 10 % of the weight or more per total polymer component weight It contains in the amount from which total quantity [of a component (A) and a component (B)] (A) + (B) becomes 30 % of the weight or more per sum total weight of all polymer components. A critical-surface-tension difference with the rubber layer at the time of using it for the thermoplastics of the (C) aforementioned (A) component as a tire which faces other thermoplastics of 3 or less mN/m And (A), (B) For the air transmission coefficient which reaches and contains 3 - 70 % of the weight per sum total weight of the (C) component, Young's modulus is 1-500MPa in below 25×10^{-12} cc-cm/cm², sec, and cmHg. The polymer constituent for tires is offered.

[0010] If this invention is followed, the pneumatic tire which used the above-mentioned polymer constituent for tires for the air transparency prevention layer will be offered.

[0011] The thermoplastics blended with the polymer constituent according to this invention as a (A) component An air transmission coefficient Below 25×10^{-12} cc-cm/cm², sec, and cmHg Young's modulus is 500MPa(s) preferably at 0.1×10^{-12} - 10×10^{-12} cc-cm/cm², sec, and cmHg. **, It is 500-3000MPa preferably. Being able to use arbitrary thermoplastics, the loadings are 20 - 85 % of the weight preferably 10% of the weight or more per sum total weight of the polymer component containing a resin and rubber.

[0012] As such thermoplastics, it is the following thermoplastics and these, or the arbitrary resin mixture containing these can be mentioned, for example. Moreover, the thermoplastics component of which the antioxidant etc. was added by these is sufficient.

[0013] a polyamide system resin (for example, nylon 6 (N6) and Nylon 66 (N66) --) Nylon 46 (N46), Nylon 11 (N11), Nylon 12 (N12), Nylon 610 (N610), Nylon 612 (N612), nylon 6/66 copolymer (N 6/66), Nylon 6 / 66/610 copolymer (N6/66/610), the Nylon MXD 6, nylon 6 T Nylon 6 / 6T copolymer, Nylon 66 / PP copolymer, Nylon 66 / PPS copolymer, a polyester system resin (for example, a polybutylene terephthalate (PBT) --) A polyethylene terephthalate (PET), polyethylene isophthalate (PEI), A PET/PEI copolymer, a polyarylate (PAR), polybutylene naphthalate (PBN), Liquid crystal polyester, a polybutylene terephthalate / polytetramethylene glycol copolymer, Aromatic polyesters, such as a polyoxyalkylene G MIDOJI acid / polybutylene-terephthalate copolymer, the poly nitril system resin (for example, a polyacrylonitrile (PAN) and the poly methacrylonitrile --) Acrylonitrile / styrene (copolymer AS) methacrylonitrile / styrene copolymer, a methacrylonitrile / styrene / butadiene copolymer, and a poly (meta) acrylate system resin (for example, a polymethyl methacrylate (PMMA) --) polymethacrylic-acid ethyl and a polyvinyl system resin (for example, vinyl acetate (EVA) --) Polyvinyl alcohol (PVA), vinyl alcohol / ethylene copolymer (EVOH), A polyvinylidene chloride (PDVC), a polyvinyl chloride (PVC), a vinyl chloride / vinylidene-chloride copolymer, a vinylidene chloride / methyl acrylate copolymer, and a cellulose system resin (for example, cellulose acetate --) a cellulose acetate butyrate and a fluorine system resin (for example, a polyvinylidene fluoride (PVDF) --) The poly fluoride vinyl (PVF), poly crawl fluoro ethylene (PCTFE), tetrapod FURORO ethylene / ethylene copolymer (ETFE), an imido ** resin (for example, aromatic polyimide (PI)), etc. can be mentioned.

[0014] Let these thermoplastics be an air transmission coefficient, specific Young's modulus, and specific loadings like the above-mentioned. Young's modulus 500MPa When it has the following flexibility, the material whose air transmission coefficients are below 25×10^{-12} cc-cm/cm², sec, and cmHg is not developed yet

industrially and an air transmission coefficient exceeds 25×10^{-12} cc-cm/cm² sec, and cmHg, the air-proof permeability as a polymer constituent for tires falls, and it stops achieving the function as an air transparency prevention layer of a tire. Furthermore, since air-proof permeability will fall similarly and it can be used as an air transparency prevention layer of a tire when the loadings of these thermoplastics are less than 10 % of the weight, it is not desirable.

[0015] The elastomer component blended with the polymer constituent according to this invention as a (B) component. An air transmission coefficient is larger than 25×10^{-12} cc-cm/cm² sec, and cmHg. Young's modulus is 500MPa(s). The reinforcing agent generally because of an improvement and others, such as the dispersibility of an elastomer, and thermal resistance, blended with an elastomer to the following arbitrary elastomers, those arbitrary blends, or these, Compounding agents, such as a bulking agent, a cross linking agent, a softener, an antioxidant, and processing aid, with the elastomer constituent which carried out initial-complement addition 10 % of the weight or more per total weight of the total quantity of the polymer component containing the resin and elastomer component from which the loadings constitute an air transparency prevention layer, It is 10 - 85 % of the weight preferably, and is the amount from which total quantity [of a component (A) and a component (B)] (A) + (B) becomes 30 % of the weight or more per total polymer component weight.

[0016] If it has the above-mentioned air transmission coefficient and Young's modulus, although it will not be especially limited as an elastomer which constitutes such an elastomer component, the following can be mentioned, for example.

[0017] diene system rubber and its hydrogenation object (for example, NR, IR, and epoxidation natural rubber --) SBR, BR (cis-[cis-/ quantity / BR / and / low / BR]), NBR, Hydrogenation NBR Hydrogenation SBR, olefin system rubber (for example, ethylene propylene rubber (it EPDM(s))) EPM, a maleic-acid denaturation ethylene propylene rubber (M-EPM), Isobutylene isoprene rubber (IIR), an isobutylene, an aromatic vinyl, or a diene system monomer copolymer. An acrylic rubber (ACM), an ionomer, a ** halo rubber (for example, Br-IIR) Cl-IIR, the bromination object of an isobutylene PARAME chill styrene copolymer (Br-IPMS), Chloroprene rubber (CR), HIDORINGOMU (CHR, CHC), chlorosulfonated polyethylene (CSM), A chlorinated polyethylene (CM), a maleic-acid denaturation chlorinated polyethylene (M-CM), silicone rubber (for example, methyl vinyl silicone rubber and dimethyl silicone rubber --) Methylphenyl vinyl silicone rubber, ** sulfur rubber (for example, polysulfide rubber), a fluororubber (for example, vinylidene fluoride system rubber and fluorine-containing vinyl ether system rubber --) Tetrafluoroethylene-propylene system rubber, fluorine-containing silicon system rubber, Fluorine-containing phosphazene system rubber, thermoplastic elastomer (for example, a styrene system elastomer, an olefin system elastomer, a polyester system elastomer, an urethane system elastomer, a polyamide system elastomer), etc. can be mentioned.

[0018] If this invention is followed, a critical-surface-tension difference ($\Delta\gamma$) with the rubber layer at the time of using it as a tire which faces will blend the thermoplastics of 3 or less mN/m into a 3 - 50-% of the weight constituent preferably as an adhesive grant component of the third component further three to 70% of the weight per sum total weight of (A), (B), and the (C) component. Adhesion with the component which will face if there are few these loadings becomes less enough, and if many [conversely / too], an air transmission coefficient becomes large too much, or an elastic modulus becomes high too much, and it is not practical.

[0019] As an example of the thermoplastics of the third component (C) according to this invention Preferably 1 million or more molecular weight 3 million or more ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE), An ethylene-ethyl acrylate copolymer (EEA), an ethylene-acrylic-acid copolymer (EAA), Acrylate copolymers and the maleic-acid addition products of those, such as an ethylene-methyl acrylate resin (EMA), A polypropylene (PP) styrene butadiene styrene block copolymer (SBS), a styrene-ethylene butadiene styrene block copolymer (SEBS), polyethylene (PE), an ethylene propylene rubber (EP), etc. can be mentioned.

[0020] specific thermoplastics component (A) and -- although what is necessary is just to decide suitably the composition ratio of the total quantity of (C), and an elastomer component (B) in the balance of the thickness of a film, air-proof permeability, and flexibility -- the desirable range -- 10 / 90 - 90/10 -- it is 20 / 80 - 85/15 still more preferably

[0021] The polymer component which has a specific air transmission coefficient and specific Young's modulus as the polymer constituent concerning this invention was described above (A), (B) And although it is decided that they will be criteria, that a component (A) is 3 or less mN/m of critical-surface-tension differences with the rubber layer to which a component (B) faces Field X and a component (C) faces [in / drawing 1 / become as it is shown in the graphical representation of drawing 1 if this is illustrated although (C) is included as an indispensable constituent, and] Field Y The obtained polymer constituent is equivalent to Field Z.

[0022] Thermoplastics A1 -An which belongs to a component (A) in this invention It determines and these

averages A_{av} (ϕ_{ii} is weight [of A_i] % = $\sum \phi_{ii} A_i$ ($i=1-n$) and here) are calculated. This point A_{av} and an air transmission coefficient are 25×10^{-12} cc-cm/cm², sec and cmHg, and Young's modulus 500MPa. Under the straight line which connected Point P in a straight line, extrapolated the straight line $A_{av}P$ and was able to do it, an air transmission coefficient -- to the field S 25×10^{-12} cc-cm/cm², sec, and more than cmHg The (B) component and B1 -Bn belonging to Y field An elastomer into which Average B_{av} (ϕ_{ii} is weight [of B_i] % = $\sum \phi_{ii} B_i$ ($i=1-n$) and here) goes can be chosen, it can mix by suitable combination, and the polymer constituent which adds a component (C) and goes into the target field Z further can be obtained.

[0023] It explains in more detail about the pneumatic tire which has hereafter the air transparency prevention layer manufactured using the polymer constituent for tires of this invention. The air transparency prevention layer of the pneumatic tire concerning this invention can be arranged in the position of the inside of the arbitrary positions inside a tire, i.e., a carcass layer, an outside, or others. In short, transparency diffusion of the air from the interior of a tire is prevented, and the purpose of this invention is attained by arranging so that the pneumatic pressure inside a tire can be held for a long period of time.

[0024] Drawing 2 is the direction half-section view of the meridian which illustrates the example of a type of arrangement of the air transparency prevention layer of a pneumatic tire. In drawing 2, the carcass layer 2 is constructed across between the bead core 1 of a right-and-left couple, and 1, and the inner liner layer 3 is formed in the tire inside inside this carcass layer 2. In drawing 2, 4 shows a sidewall.

[0025] The manufacture method of the polymer constituent which constitutes an air transparency prevention layer in this invention carries out melting kneading of the thermoplastics component and elastomer (in the case of rubber, it is non-vulcanizate) component (B) which constitute (A) and the (C) component beforehand with a biaxial kneading extruder etc., and an elastomer component is distributed in the thermoplastics which forms a continuous phase. When vulcanizing an elastomer component, a vulcanizing agent may be added under kneading and an elastomer may be made to vulcanize dynamically. Moreover, although you may add during the above-mentioned kneading, as for thermoplastics or the various compounding agents (except for a vulcanizing agent) to an elastomer component, mixing beforehand before kneading is desirable. As a kneading machine used for kneading of thermoplastics and an elastomer, there is especially no limitation and a screw extruder, a kneader, a Banbury mixer, a biaxial kneading extruder, etc. are mentioned. It is desirable to use a biaxial kneading extruder for kneading of a resinous principle and a rubber component and dynamic vulcanization of a rubber component especially. Furthermore, two or more kinds of kneading machines may be used, and you may knead one by one. As conditions for melting kneading, temperature should just be more than temperature that thermoplastics fuses. Moreover, as for the shear rate at the time of kneading, it is desirable that it is 2500-7500 Sec⁻¹. When the time of the whole kneading adds 10 minutes and a vulcanizing agent from 30 seconds, as for the curing time after addition, it is desirable that it is 5 minutes from 15 seconds. Next, the polymer constituent produced by the above-mentioned method is film-ized by extrusion molding or calender fabrication. The method of film-izing should just depend usual thermoplastics or usual thermoplastic elastomer on the method of film-izing. Thus, the thin film obtained takes the structure which a part of [at least] elastomers (B) distributed as a discontinuous phase in thermoplastics (A) and the matrix of (C). it becomes it is possible to give the balance of flexibility and air-proof permeability by taking the decentralized structure of this state, and possible to film-ize by the making machine for resins, i.e., extrusion molding, which is usual since effects, such as a heat-resistant deformans improvement and waterproof improvement, can be acquired and it becomes processible [heat plasticity], or calender fabrication The method of film-izing should just be based on the method of film-izing usual thermoplastics or usual thermoplastic elastomer.

[0026] About the manufacture method of a pneumatic tire of having the air transparency prevention layer which consists of the thin film of the polymer constituent concerning this invention, if an example in the case of arranging the inner liner layer 3 inside the carcass layer 2 is explained as shown in drawing 2, the polymer constituent of this invention is beforehand extruded in the shape of [of predetermined width of face and predetermined thickness] a thin film, and it will be stuck on a cylinder and will be stuck to drum lifting for tire molding. The member used for the usual tire manufacture of the carcass layer which consists of an unvulcanized rubber on it, a belt layer, a tread layer, etc. is stuck one by one, and is piled up, a drum is extracted, and it considers as a green tire. Subsequently, a desired lightweight-ized pneumatic tire can be manufactured by carrying out heating vulcanization of this green tire according to a conventional method. in addition, the case where an air transparency prevention layer is prepared in the peripheral face of a carcass layer -- this --
***** -- things are made

[0027] There is especially no limitation in the material of the rubber layer on which the air transparency prevention layer according to this invention is made to paste up, and it can be used as arbitrary rubber material

currently generally used as a rubber material for tires from the former at it. As such rubber, it can consider as the rubber constituent which added compounding agents, such as softeners, such as reinforcing agents, such as carbon black, and a process oil, a plasticizer, and a vulcanizing agent, to diene system rubber, such as NR, IR, BR, and SBR, halogenation isobutylene isoprene rubber, ethylene-propylene copolymerization rubber, the styrene system elastomer, etc., for example.

[0028] The air transmission coefficients of the air transparency prevention layer concerning this invention are below 5×10^{-12} cc-cm/cm², sec, and cmHg preferably below 25×10^{-12} cc-cm/cm², sec, and cmHg. Air transparency prevention layer thickness can be made or less [of the conventional air transparency prevention layer thickness] into 1/2 by making an air transmission coefficient into below 25×10^{-12} cc-cm/cm², sec, and cmHg.

[0029] on the other hand -- Young's modulus -- 1-500MPa -- 10-300MPa and thickness are 0.05-0.5mm preferably 0.02-1.0mm Young's modulus is 1MPa. Since handling becomes difficult by Siwa being caused in the following at the time of tire molding etc., they are 500MPa(s) conversely preferably. In **, since the tire deformation at the time of a run cannot be followed, it is not desirable.

[0030]

[Example] It cannot be overemphasized that it is not what limits this invention to the following examples hereafter although this invention is explained still more concretely according to an example. The evaluation method used in the following examples is as follows.

[0031] Air transmission coefficient measuring method JIS of a film It applied to K7126 "the gas transmittance test method (the A method) of plastic film and a sheet" correspondingly.

Test piece : The film sample created in each example was used.

Examination gas : Air (N₂:O₂ =8:2)

Test temperature : 30 degrees C [0032] Measuring method JIS of the Young's modulus of a film It applied to K6251 "the tension test method of vulcanized rubber" correspondingly.

Test piece : The film sample created by extrusion molding in each example was pierced by the JIS No. 3 dumbbell in parallel with the flow direction of the resin at the time of extrusion. The tangent was drawn on the curve of the initial-strain field of the obtained stress - a skew curve, and it asked for Young's modulus from the inclination of the tangent.

[0033] The 2mm sheet of appraisal method each resin of weld nature with rubber was carried out with a heat press, and it pressed in pressure 3MPa, and time 20 minutes. Temperature at that time was made into +20 degrees C of melting points of each resin. It is JIS at 1 inch width of face about the sheet. When a friction test was carried out according to K6256, that to which O and the exfoliation force do not come out of the thing used as material destruction at all was made into x. Although there was exfoliation force, the case where it became interfacial peeling was made into **. The rubber used at this time was the system of the SBR/NR=50 section:50 section, and was the gammac=30 mN/m.

[0034] Tire air leak performance test method 165SRs13 The steel radial tire (rim 13x41/2-J) was used, it was left for three months at the room temperature of 21 degrees C in initial-pressure 200kPa and no-load conditions, and the pressure was measured day by day [time-between-measurements 4]. It is a function as the measuring pressure force P_t , an initial pressure P_o , and lapsed days t : $P_t/P_o = \exp(-\alpha t)$

It is alike, it recurs and alpha value is calculated. Using obtained alpha, $t = 30$ is substituted for a lower formula and $\beta = [1 - \exp(-\alpha t)] \times 100$ beta value is obtained. Let this beta value be a rate of the failure of pressure per month (%/month).

[0035] A tire inside is inspected after 10,000km run by phi1707mm drum lifting at a room temperature (38 degrees C) under the test condition of pneumatic pressure 140kPa and load 5.5kN at speed 80 km/h using tire run durability test method (durability test method of inner liner layer) 165SR13 steel radial tire (rim 13x41/2-J). An inner liner layer is inspected visually and that by which the next failure is discovered is made into a rejection.

1) A thing with KIRETSU, thing 2 separation with a crack, and a relief [0036] one to example 14 Table I - XIV thermoplastics components (A) various by the shown various blending ratio of coal (weight section), and (C) -- depending on each one sort or two sorts and elastomer component (B), and the case Other components, such as a vulcanizing agent and an unguent, were continuously pelletized by the pelletizer for resins after kneading with the biaxial kneading machine, and, next, it considered as the film with a width of face [of 350mm], and a thickness of 0.1mm with the extruder for resins using this pellet. The air transmission coefficient and Young's modulus of a film which were obtained are measured, and it is Table I - XIV about a result, respectively. It was shown.

[0037]
[Table 1]

表 I (実施例 1)

成分	配合No.	1	2 ^{*1}	3 ^{*1}	4 ^{*1}	5 ^{*1}	6 ^{*1}	7 ^{*1}	8 ^{*1}	9 ^{*1}	10	11	12
N 6 ^{*2}		28.0	26.6	25.2	22.4	19.6	16.8	14.0	11.2	8.4	5.6	2.8	—
(A) MXD 6 ^{*3}		42.0	39.9	37.8	33.6	29.4	25.2	21.0	16.8	12.6	8.4	4.2	—
(B) B r - ポリ (イソブレン-p-メチルフェニル)		30.0	28.5	27.0	24.0	21.0	18.0	15.0	12.0	9.0	6.0	3.0	—
(C) UHMWPE ^{*4} ($\Delta \gamma c = 1$)		0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目													
空気透過係数 ($\times 10^{-11}$ cc \cdot cm / $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)		0.48	0.60	0.75	1.18	1.86	2.93	4.60	7.22	11.34	17.82	28.00	44.00
ヤング率 (MPa)		299	310	321	344	369	395	424	454	487	522	560	600
ゴムとの融着性		×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

* 1 : 実施例

* 2 : CM4 061 (トーレ、6-ナイロン)

* 3 : レニー6002 (三菱瓦斯化学、共重合ナイロン)

* 4 : ハイゼックスミリオソ (240M) (三井石油化学)

[0038]
[Table 2]

表Ⅱ (実施例 2)

成分	配合No.	1	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9*	10	11	12
N 6**		28.0	26.6	25.2	22.4	19.6	16.8	14.0	11.2	8.4	5.6	2.8	—
(A)	MXD 6**	42.0	39.9	37.8	33.6	29.4	25.2	21.0	16.8	12.6	8.4	4.2	—
(B)	B r - ポリ (イソブチレン-p-メチルフェニル)	30.0	28.5	27.0	24.0	21.0	18.0	15.0	12.0	9.0	6.0	3.0	—
(C)	E E A** ($\Delta \gamma c = 3$)	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目	空気透過係数 ($\times 10^{-12} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)	0.48	0.63	0.82	1.40	2.38	4.06	6.93	11.82	20.16	34.38	58.63	100.00
	ヤング率 (MPa)	299	275	252	213	180	152	128	108	91	77	65	55
	ゴムとの融着性	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

* 1 : 実施例

* 2 : CM4061 (トーレ、6-ナイロン)

* 3 : レニー 6002 (三菱瓦斯化学、共重合ナイロン)

* 4 : NUC-6070 (日本ユニカー、エチレン-エチルアクリレートコポリマー)

[0039]

[Table 3]

表Ⅲ (実施例 3)

成分	配合Na	1	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9*	10	11	12
(A) EVOH*		70.0	66.5	63.0	56.0	49.0	42.0	35.0	28.0	21.0	14.0	7.0	—
(B) B r - ポリ(イソブチレン-p-メチルstyレン)		30.0	28.5	27.0	24.0	21.0	18.0	15.0	12.0	9.0	6.0	3.0	—
(C) UHMWPE** (Δγc = 1)		0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目													
空気透過係数 ($\times 10^{-12} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)		0.41	0.52	0.65	1.04	1.66	2.65	4.24	6.77	10.81	17.26	27.55	44.00
ヤング率 (MPa)		269	280	291	316	342	371	402	435	472	511	554	●
ゴムとの融着性		×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

* 1 : 実施例

* 2 : エバール EPE153B (クラレ)

* 3 : ハイゼックスミリオン (240M) (三井石油化学)

[0040]
[Table 4]

表IV (実施例 4)

成分	配合No.	1	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9*	10	11	12
(A) EVOH*		70.0	66.5	63.0	56.0	49.0	42.0	35.0	28.0	21.0	14.0	7.0	—
(B) B r - ポリ (イソブチレン-p-メチルスタレン)		30.0	28.5	27.0	24.0	21.0	18.0	15.0	12.0	9.0	6.0	3.0	—
(C) EEA* (Δγ c = 3)		0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目	空気透過係数 ($\times 10^{-11}$ cc \cdot cm / cm ² \cdot sec \cdot cmHg)	0.41	0.54	0.71	1.23	2.13	3.69	6.39	11.08	19.20	33.28	57.69	100.00
	ヤング率 (MPa)	269	248	230	196	167	143	122	104	89	76	64	55
	ゴムとの融着性	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

* 1 : 実施例

* 2 : エバール EPE153B (クラレ)

* 3 : ハイゼックスミリオン (240M) (三井石油化学)

[0041]
[Table 5]

表 V (実施例 5)

成分	配合No.	1 ^{*1}	2 ^{*1}	3 ^{*1}	4 ^{*1}	5 ^{*1}	6 ^{*1}
	N 6 ^{*2}	25.2	21.6	18.0	—	—	—
(A)	MXD 6 ^{*3}	37.8	32.4	27.0	—	—	—
	EVOH ^{*4}	—	—	—	72.0	63.0	45.0
(B)	B r - ポリ (イソブチレン-p-メチルステレン)	27.0	36.0	45.0	18.0	27.0	45.0
(C)	UHMWPE ^{*5} (γ c = 29mN/m)	10	10	10	10	10	—
測定項目	空気透過係数 ($\times 10^{-12}$ cc \cdot cm / cm ² \cdot sec \cdot cmHg)	0.75	1.37	2.49	0.35	0.65	2.24
	ヤング率 (MPa)	321	212	140	435	291	131
	ゴムとの融着性	○	○	○	○	○	○

* 1 : 実施例

* 2 : CM4061 (トーレ、6-ナイロン)

* 3 : レニー-6002 (三菱瓦斯化学、共重合ナイロン)

* 4 : エバール EPE153B (クラレ)

* 5 : ハイゼックスミリオン (240M) (三井石油化学)

[0042]

[Table 6]

http://www4.ipdl.jpo.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

(注) 相対するゴムは、SBR/NR (50部/50部) 系で、その γ cは30mN/mであった。

*1: 実施例

*2: CM-4061 (ト-ル、6-ナイロン)

(三) 菱瓦斯化学、共重合(イロン)

4: ポリプロピレン MS230 (徳山曹(株))

5:エチレン・プロピレン共重合体 R210E (徳山曹達)

6: スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体 TRKX655 クレイトンD (シェル化学)

*7: スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレン共重合体 G1652 クレイトンG (シエル化学)

セフラルソフト(セントラル硝子)

*9: ポリエステル系熱可塑性樹脂 ハイトレル5577 (東レ・デュポン)

表Ⅶ (実施例 7)

成分	配合No	1	2 ^{*1}	3 ^{*1}	4 ^{*1}	5 ^{*1}	6 ^{*1}	7 ^{*1}	8 ^{*1}	9 ^{*1}	10	11	12
(A)	N 6 ^{*2}	28.0	26.6	25.2	22.4	19.6	16.8	14.0	11.2	8.4	5.6	2.8	—
	MXD 6 ^{*2}	42.0	39.9	37.8	33.6	29.4	25.2	21.0	16.8	12.6	8.4	4.2	—
	B r - I I R ^{*3}	30.0	28.5	27.0	24.0	21.0	18.0	15.0	12.0	9.0	6.0	3.0	—
(C)	UHMWPE ^{*2} ($\Delta \gamma_c = 1$)	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目	空気透過係数 ($\times 10^{-11}$ cc \cdot cm/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)	0.49	0.62	0.77	1.21	1.90	2.98	4.66	7.30	11.44	17.93	28.09	44.90
	ヤング率 (MPa)	287	298	309	333	358	386	415	447	481	518	557	600
	ゴムとの融着性	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*1 : 実施例

*2 : 前記表脚注参照

*3 : B r - I I R (エクスンブロモブチル 2 2 4 4、エクスンケンミカル)

[0044]

[Table 8]

表Ⅳ (実施例 8)

成分	配合No.	1	2*1	3*1	4*1	5*1	6*1	7*1	8*1	9*1	10	11	12
(A)	N 6*2	28.0	26.6	25.2	22.4	19.6	16.8	14.0	11.2	8.4	5.6	2.8	—
	MXD 6*2	42.0	39.9	37.8	33.6	29.4	25.2	21.0	16.8	12.6	8.4	4.2	—
	MAH-g-EPM*3	30.0	28.5	27.0	24.0	21.0	18.0	15.0	12.0	9.0	6.0	3.0	—
(C)	UHMWPE*2 ($\Delta \gamma c = 1$)	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目	空気透過係数 ($\times 10^{-11} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)	1.62	1.91	2.26	3.14	4.37	6.08	8.45	11.75	16.35	22.74	31.63	44.8
	ヤング率 (MPa)	257	268	279	304	331	360	392	427	465	506	551	600
	ゴムとの融着性	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

* 1 : 実施例
* 2 : 前記表脚注参照
* 3 : MAH-g-EPM : タフマーMP0610 (三井石油化学)

[0045]
[Table 9]

表IX (実施例9)

成分	配合No	1	2 ^{*1}	3 ^{*1}	4 ^{*1}	5 ^{*1}	6 ^{*1}	7 ^{*1}	8 ^{*1}	9 ^{*1}	10	11	12
	N 6 ^{*2}	28.0	26.6	25.2	22.4	19.6	16.8	14.0	11.2	8.4	5.6	2.8	—
(A)	MXD 6 ^{*2}	42.0	39.9	37.8	33.6	29.4	25.2	21.0	16.8	12.6	8.4	4.2	—
(B)	B r - I I R ^{*2}	30.0	28.5	27.0	24.0	21.0	18.0	15.0	12.0	9.0	6.0	3.0	—
(C)	E E A ^{*2} ($\Delta \gamma c = 3$)	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目	空気透過係数 ($\times 10^{-11} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)	0.49	0.64	0.84	1.43	2.43	4.13	7.03	11.95	20.33	34.57	58.80	109.00
	ヤング率 (MPa)	287	265	244	206	175	148	126	107	90	77	65	55
	ゴムとの融着性	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

* 1 : 実施例

* 2 : 前記表脚注参照

[0046]

[Table 10]

表 X (実施例10)

成分	配合No.	1	2 ^{*1}	3 ^{*1}	4 ^{*1}	5 ^{*1}	6 ^{*1}	7 ^{*1}	8 ^{*1}	9	10	11	12
(A)	N 6 ^{*2}	28.0	26.6	25.2	22.4	19.6	16.8	14.0	11.2	8.4	5.6	2.8	—
	MXD 6 ^{*2}	42.0	39.9	37.8	33.6	29.4	25.2	21.0	16.8	12.6	8.4	4.2	—
(B)	MAH-g-EPM ^{*3}	30.0	28.5	27.0	24.0	21.0	18.0	15.0	12.0	9.0	6.0	3.0	—
(C)	EEA ^{*2} ($\Delta \gamma c = 3$)	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目	空気透過係数 ($\times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)	1.62	1.99	2.45	3.70	5.59	8.44	12.74	19.24	29.05	43.86	66.23	100
	ヤング率 (MPa)	257	238	220	189	162	139	119	102	87	75	64	55
	ゴムとの融着性	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*1: 実施例

*2: 前記表脚注参照

*3: MAH-g-EPM: タフマー-MP0610 (三井石油化学)

[0047]

[Table 11]

表X I (実施例11)

成分	配合Na	1	2 ^{*1}	3 ^{*1}	4 ^{*1}	5 ^{*1}	6 ^{*1}	7 ^{*1}	8 ^{*1}	9 ^{*1}	10	11	12
(A) PBT ^{*2}		60.0	57.0	54.0	48.0	42.0	36.0	30.0	24.0	18.0	12.0	6.0	—
(B) Br-IR ^{*2}		40.0	38.0	36.0	32.0	28.0	24.0	20.0	16.0	12.0	8.0	4.0	—
(C) UHMWPE ^{*2} ($\Delta\gamma c=1$)		0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目													
空気透過係数 ($\times 10^{-12} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)		4.41	4.95	5.55	6.99	8.79	11.07	13.93	17.53	22.07	27.77	34.96	44.00
ヤング率 (MPa)		290	301	312	335	361	388	417	449	482	519	558	●
ゴムとの融着性		×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*1 : 実施例

*2 : 前記表脚注参照

*3 : PBT : ウルトラデュア-B4550 (BASF)

[0048]

[Table 12]

表XⅡ (実施例12)

成分	配合No	1	2 ^{*1}	3 ^{*1}	4 ^{*1}	5 ^{*1}	6 ^{*1}	7 ^{*1}	8	9	10	11	12
(A)	P B T ^{*2}	60.0	57.0	54.0	48.0	42.0	36.0	30.0	24.0	18.0	12.0	6.0	—
(B)	B r - I I R ^{*2}	40.0	38.0	36.0	32.0	28.0	24.0	20.0	16.0	12.0	8.0	4.0	—
(C)	E E A ^{*2} ($\Delta \gamma c = 3$)	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目	空気透過係数 ($\times 10^{-11} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)	4.41	5.15	6.03	8.23	11.25	15.37	21.00	28.69	39.20	53.57	73.19	100.00
	ヤング率 (MPa)	290	267	246	208	176	149	126	107	91	77	65	55
	ゴムとの融着性	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

* 1 : 実施例
* 2 : 前記表脚注参照

[0049]

[Table 13]

表XⅢ (実施例13)

成分	配合No	1	2 ^{*1}	3 ^{*1}	4 ^{*1}	5 ^{*1}	6 ^{*1}	7 ^{*1}	8 ^{*1}	9 ^{*1}	10	11	12
(A)	PBT ^{*2}	60.0	57.0	54.0	48.0	42.0	36.0	30.0	24.0	18.0	12.0	6.0	—
(B)	バーポリ<イソブチレン-p-メチルスチレン>	40.0	38.0	36.0	32.0	28.0	24.0	20.0	16.0	12.0	8.0	4.0	—
(C)	UHMWPE ^{*2} ($\Delta \gamma c = 1$)	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目	空気透過係数 ($\times 10^{-12} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)	4.24	4.77	5.36	6.78	8.56	10.82	13.67	17.27	21.82	27.56	34.83	44.00
	ヤング率 (MPa)	306	316	327	350	374	401	428	458	490	524	561	●
	ゴムとの融着性	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*1 : 実施例

*2 : 前記表脚注参照

[0050]
[Table 14]

表XIV (実施例14)

成分	配合No	1	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8	9	10	11	12
(A)	P B T*	60.0	57.0	54.0	48.0	42.0	36.0	30.0	24.0	18.0	12.0	6.0	—
(B)	B r - ポリ(イソブチレン-p-メチルstyレン)	40.0	38.0	36.0	32.0	28.0	24.0	20.0	16.0	12.0	8.0	4.0	—
(C)	E E A* ² ($\Delta \gamma c = 3$)	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目	空気透過係数 ($\times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)	4.24	4.97	5.82	7.99	10.95	15.02	20.60	28.26	38.76	53.16	72.91	100.00
	ヤング率 (MPa)	306	281	258	217	183	154	130	109	92	78	65	55
	ゴムとの融着性	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

* 1 : 実施例

* 2 : 前記表脚注参照

[0051] Various compounding agents were mixed to examples 15 and 16, example 1 of comparison and 2Br-IIR, or Br-poly (isobutylene-p-methyl styrene) (Br-IPMS), and it kneaded in the Banbury mixer for rubber of a direct vent system, and, subsequently considered as the shape of a rubber sheet with a thickness of 2.5mm using the roll for rubber, and Masterbatches A and B were produced. It is a component (A) at the various blending ratio of coal (weight section) which pelletizes the sheet of these masterbatches A and B by the pelletizer for rubber, and is shown in Table XV using this pellet. And (C) and this masterbatch were kneaded with the biaxial kneading machine, and the rubber masterbatch component which added the vulcanization system further and was distributed as a domain in the resin matrix during kneading was made to vulcanize dynamically. This elastomer constituent mixed with the 2 shaft kneading machine was extruded in the shape of a strand, this polymer constituent was further pelletized by the pelletizer for resins, and, next, the film with a width of face [of 350mm] and a thickness of 0.05mm was produced with the extruder for resins using this pellet. The air transmission coefficient and Young's modulus of a film which were obtained were measured. This film is wound around the drum for tire fabrication, the laminating of the tire members, such as a carcass, a side belt, and a

tread, was carried out on it, the in flight was carried out, and it considered as a green tire. A green tire is for 185 degrees C and 15 minutes and pressure 2.3MPa with a vulcanizer. It was made to vulcanize and the tire of tire size 165SR13 was made.

[0052] The green tire which has about 0.5mm inner liner layer which changes from the isobutylene-isoprene-rubber constituent which is not vulcanized [which is shown in the following recipes] to the inside of a green tire through tie rubber with a thickness of about 0.7mm as an example 1 of comparison on the other hand was fabricated, after that, it vulcanized and the tire was finished (size 165SR13).

[0053]

Isobutylene-isoprene-rubber combination (unit : weight section)

----- Br-IIR 100 carbon black (GPF) 60 stearin acid 1 petroleum system hydrocarbon-resin
*1 10 paraffin-series process oil No. 103 ZnO 3DM 1 sulfur 0.6 ----- *1:Esso chemistry
company make A critical-surface-tension difference with the rubber layer which faces is 3 mN/m as id
KORETTSU 1102 and an example 2 of comparison. The tire was finished by the case where the thermoplastics
which is the following is not used.

[0054] When the gravimetry of the inner liner layer (air transparency prevention layer) of the obtained pneumatic tire, the air leak test, and the durability test of a tire were performed, the result was as in Table XV.

[0055]

[Table 15]

表XV

成分	配合No	実施例15 ^{*1}	実施例16 ^{*2}	比較例 1	比較例 2 ^{*1}
(A)	N 6 ^{*3} MXD 6 ^{*3}	25.2 37.8	25.2 37.8	ブチルゴムを 使用した一般 のタイヤ	28.0 42.0
(B)	マスターバッチ	48.9(27)	48.9(27)		54.3(30)
(C)	EEA ^{*3} SBS ^{*3}	10.0	10.0		
架橋系	ZnO DM イオウ	1.5 0.5 0.3	1.5 0.5 0.3		1.5 0.5 0.3
測定項目	空気透過係数 ($\times 10^{-12} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)	0.84	0.98	55	0.49
	ヤング率 (MPa)	244	217	15	287
	内圧低下率 (%/月)	0.63	0.74	2.7	0.38
	インナーライナー重量 (g)	46	46	650	46
	タイヤ走行耐久性	○	○	○	×

* 1 : 下記配合のマスターバッチAを使用
マスターバッチA配合系

Br-IIR	100
GPF	60
ステアリン酸	1
石油系炭化水素樹脂	10
パラフィン系プロセス油	10

Br-IIR : イソブチレン(イソソグミナル)
GPF : シーストV (東海カーボン)
石油系炭化水素樹脂 : イソクレタ1102 (エッソ)
パラフィン系プロセス油 : マシン油22 (昭和シェル石油)

* 2 : 下記配合のマスターバッチBを使用
マスターバッチB配合系

Br-IPMS(XP-50)	100
GPF	60
ステアリン酸	1
石油系炭化水素樹脂	10
パラフィン系プロセス油	10

XP-50 : イソブチレン(イソソグミナル)
GPF : シーストV (東海カーボン)
石油系炭化水素樹脂 : イソクレタ1102 (エッソ)
パラフィン系プロセス油 : マシン油22 (昭和シェル石油)

* 3 : 前記各表脚注参照

[0056]

[Effect of the Invention] Holding the pneumatic pressure retentivity in a tire good, and maintaining flexibility, if this invention is followed, as explained above, moreover, it excels in the adhesive property with rubber, and the polymer constituent for tires suitable for the air transparency prevention layer of a pneumatic tire which can attain lightweight-ization of a tire can be obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graphical representation showing the relation between the air transmission coefficient of the polymer component (A) concerning this invention, (B), and the polymer constituent of this invention, and Young's modulus.

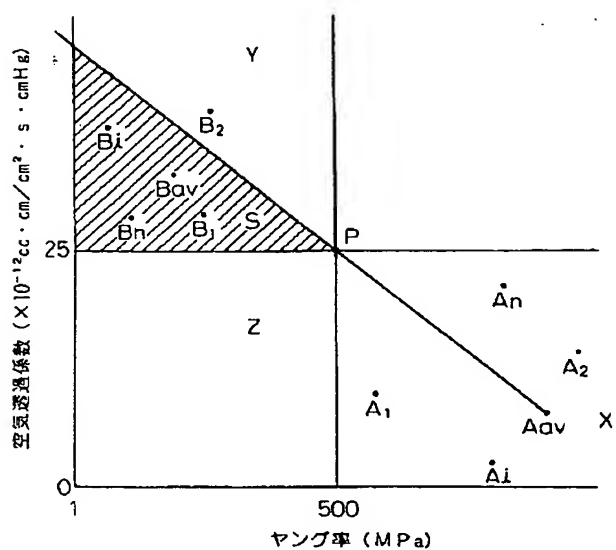
[Drawing 2] It is the direction half-section view of the meridian showing the structure of the pneumatic tire of this invention.

[Description of Notations]

- 1 -- Bead core
- 2 -- Carcass layer
- 3 -- Inner liner layer
- 4 -- Sidewall

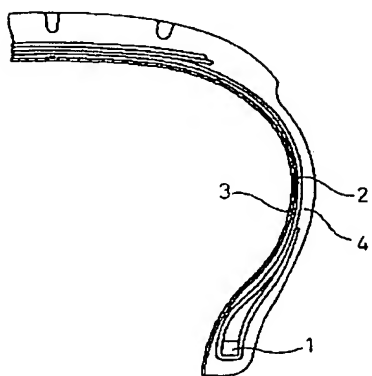
[Translation done.]

Drawing selection drawing 1



[Translation done.]

Drawing selection drawing 2



- 1 ...ビードコア
- 2 ...カーカス層
- 3 ...インナーライナー層
- 4 ...サイドウォール

[Translation done.]

(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成8年(1996)8月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 21/00	L B X		C 0 8 L 21/00	L B X
B 3 2 B 25/08			B 3 2 B 25/08	
B 6 0 C 5/14		7504-3B	B 6 0 C 5/14	A
C 0 8 L 101/00	L S Z		C 0 8 L 101/00	L S Z

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 22 頁)

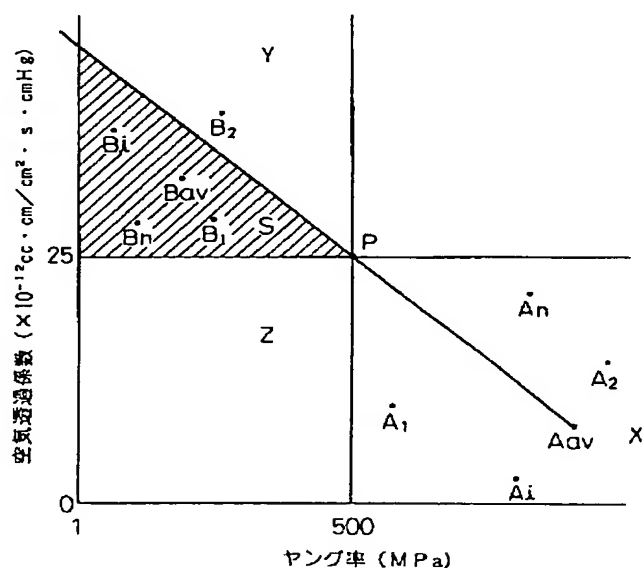
(21)出願番号	特願平7-28318	(71)出願人	000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
(22)出願日	平成7年(1995)2月16日	(72)発明者	武山 秀一 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(72)発明者	添田 善弘 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(72)発明者	川口 剛 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(74)代理人	弁理士 石田 敬 (外2名)

(54) 【発明の名称】 タイヤ用ポリマー組成物およびそれを使用した空気入りタイヤ

(57) 【要約】

【目的】 耐空気透過性と柔軟性とのバランスに優れ、更にゴムとの接着性に優れた空気入りタイヤの空気透過防止層として用いてタイヤの軽量化を可能にするタイヤ用ポリマー組成物を提供する。

【構成】 (A) 空気透過係数が 25×10^{-12} cc・cm/cm²・sec・cmHg以下でヤング率が500MPa超の熱可塑性樹脂を10重量%以上並びに (B) 空気透過係数が 25×10^{-12} cc・cm/cm²・sec・cmHg超でヤング率が500MPa以下のエラストマー10重量%以上で、成分(A)及び(B)の合計量が30重量%以上となる量で含み、かつ、(C) 成分(A)の熱可塑性樹脂にタイヤとして使用した際の相対するゴム層との臨界面張力差が3mN/m以下の他の熱可塑性樹脂を成分(A)、(B)及び(C)の3～70重量%含む、空気透過係数が 25×10^{-12} cc・cm/cm²・sec・cmHg以下でヤング率が1～500MPaのタイヤ用ポリマー組成物及び空気入りタイヤ。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 空気透過係数が 25×10^{-12} cc・cm/cm²・sec・cmHg 以下でヤング率が 500MPa 超の少なくとも一種の熱可塑性樹脂を全ポリマー成分重量当り 10 重量%以上並びに

(B) 空気透過係数が 25×10^{-12} cc・cm/cm²・sec・cmHg 超でヤング率が 500MPa 以下の少なくとも一種のエラストマー成分を全ポリマー成分重量当り 10 重量%以上で、成分 (A) 及び成分 (B) の合計量 (A) + (B) が全ポリマー成分重量当り 30 重量%以上となる量で含み、かつ、

(C) 前記 (A) 成分の熱可塑性樹脂にタイヤとして使用した際の相対するゴム層との臨界面張力差が 3mN/m 以下の他の熱可塑性樹脂を (A)、(B) 及び (C) 成分の合計重量当り 3~70 重量%を含む、空気透過係数が 25×10^{-12} cc・cm/cm²・sec・cmHg 以下でヤング率が 1~500MPa のタイヤ用ポリマー組成物。

【請求項 2】 前記 (A) 成分の熱可塑性樹脂がポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリニトリル系樹脂、ポリ(メタ)アクリレート系樹脂、ポリビニル系樹脂、セルロース系樹脂、フッ素系樹脂及びイミド系樹脂の群から選ばれた少なくとも一種の熱可塑性樹脂である請求項 1 記載のタイヤ用ポリマー組成物。

【請求項 3】 前記 (B) 成分のエラストマーがジエン系ゴム及びその水添物、オレフィン系ゴム、含ハロゲン系ゴム、シリコンゴム、含イオウゴム、フッ素ゴム並びに熱可塑性エラストマーの群から選ばれた少なくとも一種のエラストマーである請求項 1 又は 2 に記載のタイヤ用ポリマー組成物。

【請求項 4】 成分 (B) のエラストマーが組成物中で不連続相を形成している請求項 1~3 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 (A) 空気透過係数が 25×10^{-12} cc・cm/cm²・sec・cmHg 以下でヤング率が 500MPa 超の少なくとも一種の熱可塑性樹脂を全ポリマー成分重量当り 10 重量%以上並びに

(B) 空気透過係数が 25×10^{-12} cc・cm/cm²・sec・cmHg 超でヤング率が 500MPa 以下の少なくとも一種のエラストマー成分を全ポリマー成分重量当り 10 重量%以上で、成分 (A) 及び成分 (B) の合計量 (A) + (B) が全ポリマー成分重量当り 30 重量%以上となる量で含み、かつ、

(C) 前記 (A) 成分の熱可塑性樹脂にタイヤとして使用した際の相対するゴム層との臨界面張力差が 3mN/m 以下の他の熱可塑性樹脂を (A)、(B) 及び (C) 成分の全重量当り 3~70 重量%を含む、空気透過係数が 25×10^{-12} cc・cm/cm²・sec・cmHg 以下でヤング率が 1~500MPa のタイヤ用ポリマー組成物の層を空気透過防止層に用いた空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐空気透過性と柔軟性とのバランスに優れ、更にゴムとの接着性に優れたタイヤ用ポリマー組成物に関し、更に詳しくは空気入りタイヤのタイヤ内の空気圧保持性を損なうことなく、インナーライナー層などの空気透過防止層を薄くしてタイヤの軽量化を図ることが出来るタイヤ用ポリマー組成物及びそれを空気透過防止層に用いた空気入りタイヤに関する。

10 【0002】

【従来の技術】燃料消費率の低減は自動車における大きな技術的課題の一つであり、この対策の一環として空気入りタイヤの軽量化に対する要求も益々強いものになってきている。

【0003】ところで、空気入りタイヤの内面には、タイヤ空気圧を一定に保持するためにブチルゴムなどのような低気体透過性のゴムからなるインナーライナー層が設けられている。しかしながら、ハロゲン化ブチルゴムはヒステリシス損失が大きいので、タイヤの加硫後に、
20 カーカスコード間の間隙において、カーカス層の内面ゴム及びインナーライナー層に波打ちが生じた場合、カーカス層の変形とともにインナーライナーゴム層が変形するので、転動抵抗が増加するという問題がある。このため、一般に、インナーライナー層(ハロゲン化ブチルゴム)とカーカス層の内面ゴムとの間にヒステリシス損失が小さいタイゴムと呼ばれるゴムシートを介して両者を接合している。従って、ハロゲン化ブチルゴムのインナーライナー層の厚さに加えて、タイゴムの厚さが加算され、層全体として 1mm (1000μm) を超える厚さになり、結果的に製品タイヤの重量を増大させる原因の一つになっていた。

【0004】空気入りタイヤのインナーライナー層としてブチルゴムなどの低気体透過性ゴムに代えて種々の材料を用いる技術が提案されている。例えば、特公昭 47-31761 号公報には加硫タイヤの内面に、空気透過係数 [cm³(標準状態)/cm・sec・mmHg] が 30℃で 10×10^{-13} 以下、70℃で 50×10^{-13} 以下の、ポリ塩化ビニリデン、飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂などの合成樹脂の溶液又は分散液を 0.1mm 以下で塗布することが開示されている。

【0005】しかしながら、この公報に開示の技術は、加硫タイヤのカーカス内周面に、もしくはインナーライナー内周面に、特定の空気透過係数を有する合成樹脂の被覆層を設けて合成樹脂被覆層の厚さを 0.1mm 以下にすることが記載されているが、この公報に記載された空気入りタイヤはゴムと合成樹脂フィルムとの接着性に問題があり、またインナーライナー層が耐熱性、耐湿性(又は耐水性)に劣るという欠点を有する。

【0006】特開平 5-330307 号公報にはタイヤ内面をハロゲン化処理(従来から知られている塩素化処

理用液、臭素溶液、ヨウ素溶液を使用)し、その上にメトキシメチル化ナイロン、共重合ナイロン、ポリウレタンとポリ塩化ビニリデンのブレンド、ポリウレタンとポリフッ化ビニリデンのブレンドのポリマー皮膜(膜厚10~200 μ m)を形成することが開示されている。

【0007】更に特開平5-318618号公報には、メトキシメチル化ナイロンの薄膜をインナーライナーとする空気入りタイヤが開示されており、この技術によれば、グリーンタイヤ内面にメトキシメチル化ナイロンの溶液又はエマルジョンを散布又は塗布し、次いでタイヤを加硫するか、或いは加硫後タイヤ内面にメトキシメチル化ナイロンの溶液又はエマルジョンを散布又は塗布することによって空気入りタイヤを製造している。しかしながら、この公報に開示の技術においても薄膜の耐水性に劣る欠点に加えて、膜厚の均一性を保持することが困難であると言う欠点を有している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】前述の通り、ブチルゴムに代わる、空気入りタイヤのインナーライナー層用の種々の材料が提案されているが、未だ実用化されるには至っていない。特に空気入りタイヤのインナーライナー層として必要な耐空気透過性と柔軟性とのバランスに優れ、更にゴムとの接着性に優れた材料は未だ開発されるに至っていない。従って、本発明の目的は、空気入りタイヤの空気圧保持性を損なうことなく、タイヤの軽量化を可能にし、かつ、耐空気透過性及び柔軟性とのバランスに優れ、またゴム層との接着性に優れた空気入りタイヤの空気透過防止層用として最適のタイヤ用ポリマー組成物及びそれを用いて空気透過防止層を構成した空気入りタイヤを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、(A) 空気透過係数が 25×10^{-12} cc \cdot cm/cm² \cdot sec \cdot cmHg以下でヤング率が500MPa 超の少なくとも一種の熱可塑性樹脂を全ポリマー成分重量当り10重量%以上並びに(B) 空気透過係数が 25×10^{-12} cc \cdot cm/cm² \cdot sec \cdot cmHg超でヤング率が500MPa 以下の少なくとも一種のエラストマー成分を全ポリマー成分重量当り10重量%以上で、成分(A)及び成分(B)の合計量(A)+(B)が全ポリマー成分の合計重量当り30重量%以上となる量で含み、かつ、(C)前記(A)成分の熱可塑性樹脂にタイヤとして使用した際の相対するゴム層との臨界表面張力差が3mN/m以下の他の熱可塑性樹脂を(A)、(B)及び(C)成分の合計重量当り3~70重量%を含む、空気透過係数が 25×10^{-12} cc \cdot cm/cm² \cdot sec \cdot cmHg以下でヤング率が1~500MPaのタイヤ用ポリマー組成物が提供される。

【0010】本発明に従えば、また、上記タイヤ用ポリマー組成物を空気透過防止層に用いた空気入りタイヤが提供される。

【0011】本発明に従ったポリマー組成物に(A)成分として配合される熱可塑性樹脂は、空気透過係数が 25×10^{-12} cc \cdot cm/cm² \cdot sec \cdot cmHg以下、好ましくは 0.1×10^{-12} ~ 10×10^{-12} cc \cdot cm/cm² \cdot sec \cdot cmHgでヤング率が500MPa 超、好ましくは500~3000MPaの任意の熱可塑性樹脂を用いることができ、その配合量は樹脂及びゴムを含むポリマー成分の合計重量当り10重量%以上、好ましくは20~85重量%である。

10 【0012】そのような熱可塑性樹脂としては、例えば以下のような熱可塑性樹脂及びこれらの又はこれらを含む任意の樹脂混合物を挙げることができる。また、これらに、酸化防止剤等が添加された熱可塑性樹脂成分でも良い。

【0013】ポリアミド系樹脂(例えばナイロン6(N6)、ナイロン66(N66)、ナイロン46(N46)、ナイロン11(N11)、ナイロン12(N12)、ナイロン610(N610)、ナイロン612(N612)、ナイロン6/66共重合体(N6/66)、ナイロン6/66/610共重合体(N6/66/610)、ナイロンMXD6、ナイロン6T、ナイロン6/6T共重合体、ナイロン66/PP共重合体、ナイロン66/PPS共重合体、ポリエステル系樹脂(例えばポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンイソフタレート(PEI)、PET/PEI共重合体、ポリアリレート(PAR)、ポリブチレンナフタレート(PBN)、液晶ポリエステル、ポリブチレンテレフタレート/ポリテトラメチレングリコール共重合体、ポリオキシアルキレンジイミドジ酸/ポリブチレンテレフタレート共重合体などの芳香族ポリエステル)、ポリニトリル系樹脂(例えばポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリル/スチレン共重合体(AS)、メタクリロニトリル/スチレン共重合体、メタクリロニトリル/スチレン/ブタジエン共重合体)、ポリ(メタ)アクリレート系樹脂(例えばポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリメタクリル酸エチル)、ポリビニル系樹脂(例えば酢酸ビニル(EVA)、ポリビニルアルコール(PVA)、ビニルアルコール/エチレン共重合体(EVOH)、ポリ塩化ビニリデン(PDVC)、ポリ塩化ビニル(PVC)、塩化ビニル/塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン/メチルアクリレート共重合体)、セルロース系樹脂(例えば酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース)、フッ素系樹脂(例えばポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニル(PVF)、ポリクロロフルオロエチレン(CTFE)、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体(ETFE)、イミド系樹脂(例えば芳香族ポリイミド(PI))などを挙げることができる。

50 【0014】前述の如く、これらの熱可塑性樹脂は特定

の空気透過係数、ヤング率及び配合量としなければならない。ヤング率500MPa以下の柔軟性を有し、かつ空気透過係数が $25 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下である素材は、工業的にまだ開発されておらず、また、空気透過係数が $25 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ を超えると、タイヤ用ポリマー組成物としての耐空気透過性が低下し、タイヤの空気透過防止層としての機能を果たさなくなる。更に、これらの熱可塑性樹脂の配合量が10重量%未満の場合にも同様に耐空気透過性が低下して、タイヤの空気透過防止層としては使用できないこととなるので好ましくない。

【0015】本発明に従ったポリマー組成物に(B)成分として配合されるエラストマー成分は、空気透過係数が $25 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ より大きく、ヤング率が500MPa以下の任意のエラストマーもしくはそれらの任意のブレンド又はこれらにエラストマーの分散性や耐熱性などの改善その他のために一般的にエラストマーに配合される補強剤、充填剤、架橋剤、軟化剤、老化防止剤、加工助剤などの配合剤を必要量添加したエラストマー組成物で、その配合量は空気透過防止層を構成する樹脂及びエラストマー成分を含むポリマー成分の合計量の全重量当り10重量%以上、好ましくは10~85重量%であり、かつ、成分(A)及び成分(B)の合計量(A)+(B)が全ポリマー成分重量当り30重量%以上となる量である。

【0016】そのようなエラストマー成分を構成するエラストマーとしては、上記空気透過係数及びヤング率を有するものであれば、特に限定されないが、例えば以下のようなものを挙げることができる。

【0017】ジエン系ゴム及びその水添物(例えばNR、IR、エポキシ化天然ゴム、SBR、BR(高シスBR及び低シスBR)、NBR、水素化NBR、水素化SBR)、オレフィン系ゴム(例えばエチレンプロピレンゴム(EPDM、EPM)、マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム(M-EPM)、ブチルゴム(IIIR)、イソブチレンと芳香族ビニル又はジエン系モノマー共重合体、アクリルゴム(ACM)、アイオノマー、含ハロゲンゴム(例えばBr-IIR、Cl-IIR、イソブチレンパラメチルスチレン共重合体の臭素化物(Br-I-PMS)、クロロブレンゴム(CR)、ヒドリಂಗム(CHR、CHC)、クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)、塩素化ポリエチレン(CM)、マレイン酸変性塩素化ポリエチレン(M-CM)、シリコンゴム(例えばメチルビニルシリコンゴム、ジメチルシリコンゴム、メチルフェニルビニルシリコンゴム)、含イオウゴム(例えばポリスルフィドゴム)、フッ素ゴム(例えばビニリデンフルオリド系ゴム、含フッ素ビニルエーテル系ゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレン系ゴム、含フッ素シリコン系ゴム、含フッ素ホスファゼン系ゴム)、熱可塑性エラストマー(例えばスチレン

系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー)などを挙げることができる。

【0018】本発明に従えば、更に、第三成分の接着性付与成分として、タイヤとして使用した際の相対するゴム層との臨界面張力差($\Delta \gamma_c$)が3mN/m以下の熱可塑性樹脂を(A)、(B)及び(C)成分の合計重量当り3~70重量%、好ましくは3~50重量%組成物中に配合する。この配合量が少ないと、相対する成分との接着が充分でなくなり、逆に多過ぎると、空気透過係数が大きくなり過ぎたり、弾性率が高くなり過ぎたりして、実用的ではない。

【0019】本発明に従った第三成分(C)の熱可塑性樹脂の具体例としては、分子量100万以上、好ましくは300万以上の超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)、エチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA)、エチレン-アクリル酸共重合体(EAA)、エチレン-メチルアクリレート樹脂(EMA)等のアクリレート共重合体類及びそのマレイン酸付加物、ポリプロピレン(PP)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、ポリエチレン(PE)、エチレン-プロピレン共重合体(EP)などを挙げることができる。

【0020】特定の熱可塑性樹脂成分(A)及び(C)の合計量とエラストマー成分(B)との組成比は、フィルムの厚さ、耐空気透過性、柔軟性のバランスで適宜決めればよいが、好ましい範囲は10/90~90/10、更に好ましくは20/80~85/15である。

【0021】本発明に係るポリマー組成物は、前記した通り、特定の空気透過係数及びヤング率を有するポリマー成分(A)、(B)及び(C)を必須の構成成分として含むが、これを図示すれば図1のグラフ図に示す通りとなり、図1において成分(A)は領域Xに、成分(B)は領域Yに、成分(C)は相対するゴム層との臨界面張力差3mN/m以下であることを基準に決定されるが、得られたポリマー組成物は領域Zに相当する。

【0022】本発明において、成分(A)に属する熱可塑性樹脂 $A_1 \sim A_n$ を決定し、これらの平均値 A_{av} ($=\sum \phi_i A_i$ ($i=1 \sim n$))、ここで ϕ_i は A_i の重量%を求め、この点 A_{av} と空気透過係数が $25 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 、ヤング率500MPaの点Pとを直線で結び、直線 $A_{av}P$ を外挿してできた直線の下側と、空気透過係数 $25 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以上の領域Sに、Y領域に属する(B)成分、 $B_1 \sim B_n$ の平均値 B_{av} ($=\sum \phi_i B_i$ ($i=1 \sim n$))、ここで ϕ_i は B_i の重量%が入るようなエラストマーを選択し、適当配合で混合し、更に、成分(C)を添加して目的の領域Zに入るポリマー組成物を得ることができる。

【0023】以下、本発明のタイヤ用ポリマー組成物を用いて製造した空気透過防止層を有する空気入りタイヤについて更に詳しく説明する。本発明に係る空気入りタイヤの空気透過防止層は、タイヤ内部の任意の位置、即ちカーカス層の内側又は外側、或いはその他の位置に配置することができる。要はタイヤ内部からの空気の透過拡散を防止して、タイヤ内部の空気圧を長期間保持することができるように配置することにより本発明の目的が達成される。

【0024】図2は空気入りタイヤの空気透過防止層の配置の典型例を例示する子午線方向半断面図である。図2において、左右一対のビードコア1、1間にカーカス層2が装架され、このカーカス層2の内側のタイヤ内面には、インナーライナー層3が設けられている。図2において4はサイドウォールを示す。

【0025】本発明において空気透過防止層を構成するポリマー組成物の製造方法は、予め(A)及び(C)成分を構成する熱可塑性樹脂成分とエラストマー(ゴムの場合は未加硫物)成分(B)とを2軸混練押出機等で熔融混練し、連続相を形成する熱可塑性樹脂中にエラストマー成分を分散させる。エラストマー成分を加硫する場合には、混練下で加硫剤を添加し、エラストマーを動的に加硫させても良い。また、熱可塑性樹脂またはエラストマー成分への各種配合剤(加硫剤を除く)は、上記混練中に添加しても良いが、混練の前に予め混合しておくことが好ましい。熱可塑性樹脂とエラストマーの混練に使用する混練機としては、特に限定はなく、スクリュウ押出機、ニーダ、バンバリミキサー、2軸混練押出機等が挙げられる。中でも樹脂成分とゴム成分の混練およびゴム成分の動的加硫には2軸混練押出機を使用するのが好ましい。さらに、2種類以上の混練機を使用し、順次混練してもよい。熔融混練の条件として、温度は熱可塑性樹脂が溶融する温度以上であれば良い。また、混練時の剪断速度は2500~7500 Sec⁻¹であるのが好ましい。混練全体の時間は30秒から10分、また加硫剤を添加した場合には、添加後の加硫時間は15秒から5分であるのが好ましい。上記方法で作製されたポリマー組成物は、次に押出し成形またはカレンダー成形によってフィルム化される。フィルム化の方法は、通常の熱可塑性樹脂または熱可塑性エラストマーをフィルム化する方法によれば良い。このようにして得られる薄膜は、熱可塑性樹脂(A)及び(C)のマトリクス中に少なくとも一部のエラストマー(B)が不連続相として分散した構造をとる。かかる状態の分散構造をとることにより柔軟性と耐空気透過性のバランスを付与することが可能でかつ、耐熱変形性改善、耐水性向上等の効果を得ることが出来、かつ熱可塑の加工が可能となるため通常の樹脂用成形機即ち押出し成形または、カレンダー成形によって、フィルム化することが可能となる。フィルム化の方法は、通常の熱可塑性樹脂または、熱可塑性エラストマ

ーをフィルム化する方法によれば良い。

【0026】本発明に係るポリマー組成物の薄膜から成る空気透過防止層を有する空気入りタイヤの製造方法について、図2に示すように、インナーライナー層3をカーカス層2の内側に配置する場合の一例を説明すると、予め本発明のポリマー組成物を所定の幅と厚さの薄膜状に押し出し、それをタイヤ成型用ドラム上に円筒に貼り着ける。その上に未加硫ゴムからなるカーカス層、ベルト層、トレッド層等の通常のタイヤ製造に用いられる部材を順次貼り重ね、ドラムを抜き去ってグリーンタイヤとする。次いで、このグリーンタイヤを常法に従って加熱加硫することにより、所望の軽量化空気入りタイヤを製造することができる。なお、カーカス層の外周面に空気透過防止層を設ける場合にも、これに順じて行うことができる。

【0027】本発明に従った空気透過防止層を接着せしめるゴム層の材料には特に限定はなく、従来からタイヤ用ゴム材料として一般に使用されている任意のゴム材料とすることができる。そのようなゴムとしては、例えば、NR、IR、BR、SBR等のジエン系ゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレン-プロピレン共重合ゴム、スチレン系エラストマー等にカーボンブラック等の補強剤、プロセスオイル等の軟化剤、可塑剤及び加硫剤等の配合剤を添加したゴム組成物とすることができる。

【0028】本発明に係る空気透過防止層は、空気透過係数が 2.5×10^{-12} cc・cm/cm²・sec・cmHg以下、好ましくは 5×10^{-12} cc・cm/cm²・sec・cmHg以下である。空気透過係数を 2.5×10^{-12} cc・cm/cm²・sec・cmHg以下にすることによって空気透過防止層の厚さを従来の空気透過防止層の厚さの1/2以下にすることができる。

【0029】一方、ヤング率は1~500MPa、好ましくは10~300MPa、厚さが0.02~1.0mm、好ましくは0.05~0.5mmである。ヤング率が1MPa未満ではタイヤ成型時にシワがよる等によりハンドリングが困難になるので好ましくなく、逆に500MPa超では走行時のタイヤ変形に追従できないので好ましくない。

【0030】

【実施例】以下、実施例に従って本発明を更に具体的に説明するが、本発明を以下の実施例に限定するものではないことは言うまでもない。以下の例において使用した評価方法は以下の通りである。

【0031】フィルムの空気透過係数測定法

JIS K7126「プラスチックフィルム及びシート」の気体透過度試験方法(A法)」に準じた。

試験片 : 各例で作成したフィルムサンプルを用いた。

試験気体 : 空気(N₂:O₂=8:2)

試験温度 : 30℃

【0032】フィルムのヤング率の測定法

JIS K6251「加硫ゴムの引張試験方法」に準じた。

試験片 : 各例で押出成形により作成したフィルムサンプルを、押出時の樹脂の流れ方向に平行に、JIS 3号ダンベルで打ち抜いた。得られた応力～ひずみ曲線の初期ひずみ領域の曲線に接線を引き、その接線の傾きよりヤング率を求めた。

【0033】ゴムとの融着性の評価法

各樹脂の2mmのシートを、熱プレスにて、圧力3MPa、時間20分でプレスをした。その時の温度は、各樹脂の融点+20℃とした。そのシートを1インチ幅で、JIS K6256に従って剥離試験をした時に、材料破壊となったものを○、剥離力が全く出ないものを×とした。剥離力があるが界面剥離となった場合を△とした。この時に使用したゴムは、SBR/NR=50部:50部の系で、その $\gamma_c=30\text{mN/m}$ であった。

【0034】タイヤ空気漏れ性能試験法

165SR13 スチールラジアルタイヤ（リム 13×4 1/2 - J）を使用して、初期圧力200kPa、無負荷条件にて室温21℃で3ヶ月間放置して測定間隔4日毎に圧力を測定した。測定圧力 P_t 、初期圧力 P_o 及び経過日数 t として、関数：

$$P_t / P_o = \exp(-\alpha t)$$

に回帰して α 値を求める。得られた α を用い、 $t=30$

を下式に代入し、

$$\beta = [1 - \exp(-\alpha t)] \times 100$$

β 値を得る。この β 値を1ヶ月当りの圧力低下率（%/月）とする。

【0035】タイヤ走行耐久性試験法（インナーライナー層の耐久試験法）

165SR13 スチールラジアルタイヤ（リム 13×4 1/2 - J）を用い、空気圧140kPa、荷重5.5kNの試験条件下に、室温（38℃）にて、 $\phi 1707\text{mm}$ ドラム上で、速度80km/hで10,000km走行後にタイヤ内面を検査する。インナーライナー層を目視検査し、次の故障が発見されるものを不合格とする。

- 1) キレツ、クラックのあるもの
- 2) ハガレ、浮き上がりのあるもの

【0036】実施例1～14

表1～表XIVに示す各種配合割合（重量部）で種々の熱可塑性樹脂成分（A）、（C）各々の1種または2種とエラストマー成分（B）及び場合によっては、加硫剤、滑材等の他成分とを2軸混練機にて混練後連続して樹脂用ペレタイザーでペレット化し、次に該ペレットを使用して樹脂用押出機で幅350mm、厚さ0.1mmのフィルムとした。得られたフィルムの空気透過係数及びヤング率を測定し、結果をそれぞれ表1～表XIVに示した。

【0037】

【表1】

表 I (実施例 1)

成分	配合No.	1	2 ^{*1}	3 ^{*1}	4 ^{*1}	5 ^{*1}	6 ^{*1}	7 ^{*1}	8 ^{*1}	9 ^{*1}	10	11	12
(A)	N 6 ^{*2}	28.0	26.6	25.2	22.4	19.6	16.8	14.0	11.2	8.4	5.6	2.8	—
	MXD 6 ^{*3}	42.0	39.9	37.8	33.6	29.4	25.2	21.0	16.8	12.6	8.4	4.2	—
(B)	B r - ポリ (イブチレン-p-ジメチル)	30.0	28.5	27.0	24.0	21.0	18.0	15.0	12.0	9.0	6.0	3.0	—
(C)	UHMWPE ^{*4} (Δ r c = 1)	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目	空気透過係数 (×10 ⁻¹ ・cc・cm/cm ² ・sec・cmHg)	0.48	0.60	0.75	1.18	1.86	2.93	4.60	7.22	11.34	17.82	28.00	44.00
	ヤング率 (MPa)	299	310	321	344	369	395	424	454	487	522	560	600
	ゴムとの融着性	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

* 1 : 実施例
* 2 : CM 4 0 6 1 (トール、6-ナイロン)
* 3 : レニ-6 0 0 2 (三菱瓦斯化学、共重合ナイロン)
* 4 : ハイゼックスミリオン (240M) (三井石油化学)

表Ⅱ (実施例 2)

成分	配合No	1	2 ^{*1}	3 ^{*1}	4 ^{*1}	5 ^{*1}	6 ^{*1}	7 ^{*1}	8 ^{*1}	9 ^{*1}	10	11	12
(A)	N6 ^{*2}	28.0	26.6	25.2	22.4	19.6	16.8	14.0	11.2	8.4	5.6	2.8	—
	MXD6 ^{*3}	42.0	39.9	37.8	33.6	29.4	25.2	21.0	16.8	12.6	8.4	4.2	—
(B)	B r - ポリ (イソブチレン-p-メチルスタレン)	30.0	28.5	27.0	24.0	21.0	18.0	15.0	12.0	9.0	6.0	3.0	—
(C)	E E A ^{*4} (Δγ c = 3)	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測 定 項 目	空気透過係数 (×10 ⁻¹ cc・cm/cm ² ・sec・cmHg)	0.48	0.63	0.82	1.40	2.38	4.06	6.93	11.82	20.16	34.38	58.63	100.00
	ヤング率 (MPa)	299	275	252	213	180	152	128	108	91	77	65	55
	ゴムとの融着性	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

* 1 : 実施例
* 2 : CM4061 (トーレ、6-ナイロン)
* 3 : レニー6002 (三菱瓦斯化学、共重合ナイロン)
* 4 : NUC-6070 (日本ユニカー、エチレン-エチルアクリレートコポリマー)

表Ⅲ (実施例3)

成分	配合No	1	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9*	10	11	12
(A) EVOH*		70.0	66.5	63.0	56.0	49.0	42.0	35.0	28.0	21.0	14.0	7.0	—
(B) B r - ポリ (イソブチレン-p-メチルsty)		30.0	28.5	27.0	24.0	21.0	18.0	15.0	12.0	9.0	6.0	3.0	—
(C) UHMWPE** ($\Delta \gamma c = 1$)		0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目													
空気透過係数 ($\times 10^{-11}$ cc · cm / cm ² · sec · cmHg)		0.41	0.52	0.65	1.04	1.66	2.65	4.24	6.77	10.81	17.26	27.55	44.00
ヤング率 (MPa)		269	280	291	316	342	371	402	435	472	511	554	600
ゴムとの融着性		×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*1 : 実施例
 *2 : エバール EPE153B (クラレ)
 *3 : ハイゼックスミリオン (240M) (三井石油化学)

表IV (実施例4)

成分	配合No	1	2 ^{*1}	3 ^{*1}	4 ^{*1}	5 ^{*1}	6 ^{*1}	7 ^{*1}	8 ^{*1}	9 ^{*1}	10	11	12
(A) EVOH ^{*2}		70.0	66.5	63.0	56.0	49.0	42.0	35.0	28.0	21.0	14.0	7.0	—
(B) B r - ポリ(177キレン-p-ナフタレン)		30.0	28.5	27.0	24.0	21.0	18.0	15.0	12.0	9.0	6.0	3.0	—
(C) EEA ^{*3} ($\Delta \gamma c = 3$)		0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目													
空気透過係数 ($\times 10^{-11}$ cc \cdot cm / cm ² \cdot sec \cdot cmHg)		0.41	0.54	0.71	1.23	2.13	3.69	6.39	11.08	19.20	33.28	57.69	100.00
ヤング率 (MPa)		269	248	230	196	167	143	122	104	89	76	64	55
ゴムとの融着性		×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*1 : 実施例

*2 : エバール EPE153B (クラレ)

*3 : ハイゼックスミリオン (240M) (三井石油化学)

表 V (実施例 5)

成分	配合No.	1 ^{*1}	2 ^{*1}	3 ^{*1}	4 ^{*1}	5 ^{*1}	6 ^{*1}
	N 6 ^{*2}	25.2	21.6	18.0	—	—	—
(A)	MXD 6 ^{*3}	37.8	32.4	27.0	—	—	—
	EVOH ^{*4}	—	—	—	72.0	63.0	45.0
(B)	B r - ポリ (イソブチレン-p-メチルstyレン)	27.0	36.0	45.0	18.0	27.0	45.0
(C)	UHMWPE ^{*5} (γ c = 29mN/m)	10	10	10	10	10	10
測 定 項 目	空気透過係数 ($\times 10^{-12}$ cc \cdot cm / cm ² \cdot sec \cdot cmHg)	0.75	1.37	2.49	0.35	0.65	2.24
	ヤング率 (MPa)	321	212	140	435	291	131
	ゴムとの融着性	○	○	○	○	○	○

*1: 実施例

*2: CM4061 (トーレ、6-ナイロン)

*3: レニー-6002 (三菱瓦斯化学、共重合ナイロン)

*4: エバール EPE153B (クラレ)

*5: ハイゼックスミリオン (240M) (三井石油化学)

表VI (実施例6)

成分	配合No	1	2 ^{*1}	3 ^{*1}	4 ^{*1}	5 ^{*1}	6	7
N6 ^{*2}		28.0	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2
MXD6 ^{*3}		42.0	37.8	37.8	37.8	37.8	37.8	37.8
B r -ポリ (イブチリ-p-スチレン)		30.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0
接着力付与物 (各々10phr添加)		添加せず	PP ^{*4}	EP共重合体 ^{*5}	SBS ^{*6}	SEBS ^{*7}	7 ³ 系系TPP ^{*8}	ポリスチレン系TPP ^{*9}
測定項目								
臨界面張力γc (mN/m)		—	28	28	32	32	23	39
空気透過係数 (×10 ⁻¹² cc・cm/cd・sec・cmHg)		0.48	0.79	1.15	0.98	1.03	0.69	0.74
ヤング率 (MPa)		299	314	222	217	222	265	312
ゴムとの融着性		×	○	○	○	○	×	×

(注) 相対するゴムは、SBR/NR (50部/50部) 系で、そのγcは30mN/mであった。

- *1 : 実施例
 *2 : CM-4061 (トーレ、6-ナイロン)
 *3 : レニ-6002 (三菱瓦斯化学、共重合ナイロン)
 *4 : ポリプロピレン MS230 (徳山曹達)
 *5 : エチレン・プロピレン共重合体 R210E (徳山曹達)
 *6 : スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体 TRKX655 クレイトンD (シェル化学)
 *7 : スチレン-エチレン-ブタジエン共重合体 G1652 クレイトンG (シェル化学)
 *8 : フッ素系熱可塑性樹脂 セフラルソフ (セントラル硝子)
 *9 : ポリエステル系熱可塑性樹脂 ハイトレル5577 (東レ・デュポン)

表Ⅶ (実施例7)

成分	配合No	1	2 ^{*1}	3 ^{*1}	4 ^{*1}	5 ^{*1}	6 ^{*1}	7 ^{*1}	8 ^{*1}	9 ^{*1}	10	11	12
(A)	N6 ^{*2}	28.0	26.6	25.2	22.4	19.6	16.8	14.0	11.2	8.4	5.6	2.8	—
	MXD6 ^{*3}	42.0	39.9	37.8	33.6	29.4	25.2	21.0	16.8	12.6	8.4	4.2	—
(B)	Br-IIR ^{*3}	30.0	28.5	27.0	24.0	21.0	18.0	15.0	12.0	9.0	6.0	3.0	—
(C)	UHMWPE ^{*2} ($\Delta\gamma c=1$)	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目	空気透過係数 ($\times 10^{-11}$ cc \cdot cm/cm ² \cdot sec \cdot cmHg)	0.49	0.62	0.77	1.21	1.90	2.98	4.66	7.30	11.44	17.93	28.09	44.00
	ヤング率 (MPa)	287	298	309	333	358	386	415	447	481	518	557	600
	ゴムとの融着性	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*1: 実施例

*2: 前記表脚注参照

*3: Br-IIR (エクソソプロポブチル2244、エクソシケンミカル)

表Ⅳ(実施例8)

成分	配合No.	1	2 ^{*1}	3 ^{*1}	4 ^{*1}	5 ^{*1}	6 ^{*1}	7 ^{*1}	8 ^{*1}	9 ^{*1}	10	11	12
(A)	N6 ^{*2}	28.0	26.6	25.2	22.4	19.6	16.8	14.0	11.2	8.4	5.6	2.8	—
	MXD6 ^{*2}	42.0	39.9	37.8	33.6	29.4	25.2	21.0	16.8	12.6	8.4	4.2	—
(B)	MAH-g-EPM ^{*3}	30.0	28.5	27.0	24.0	21.0	18.0	15.0	12.0	9.0	6.0	3.0	—
(C)	UHMWPE ^{*2} ($\Delta \gamma_c = 1$)	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目	空気透過係数 ($\times 10^{-11}$ cc \cdot cm/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)	1.62	1.91	2.26	3.14	4.37	6.08	8.45	11.75	16.35	22.74	31.63	44.00
	ヤング率 (MPa)	257	268	279	304	331	360	392	427	465	506	551	600
	ゴムとの融着性	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*1: 実施例

*2: 前記表脚注参照

*3: MAH-g-EPM: タフマー-MP0610 (三井石油化学)

表IX (実施例9)

成分	配合No.	1	2 ^{*1}	3 ^{*1}	4 ^{*1}	5 ^{*1}	6 ^{*1}	7 ^{*1}	8 ^{*1}	9 ^{*1}	10	11	12
(A)	N6 ^{*2}	28.0	26.6	25.2	22.4	19.6	16.8	14.0	11.2	8.4	5.6	2.8	—
	MXD6 ^{*2}	42.0	39.9	37.8	33.6	29.4	25.2	21.0	16.8	12.6	8.4	4.2	—
(B)	Br-IR ^{*2}	30.0	28.5	27.0	24.0	21.0	18.0	15.0	12.0	9.0	6.0	3.0	—
(C)	E EA ^{*2} ($\Delta \gamma c = 3$)	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目	空気透過係数 ($\times 10^{-1} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)	0.49	0.64	0.84	1.43	2.43	4.13	7.03	11.95	20.33	34.57	58.80	100.00
	ヤング率 (MPa)	287	265	244	206	175	148	126	107	90	77	65	55
	ゴムとの融着性	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*1: 実施例

*2: 前記表脚注参照

表X (実施例10)

成分	配合No.	1	2 ^{*1}	3 ^{*1}	4 ^{*1}	5 ^{*1}	6 ^{*1}	7 ^{*1}	8 ^{*1}	9	10	11	12
(A)	N 6 ^{*2}	28.0	26.6	25.2	22.4	19.6	16.8	14.0	11.2	8.4	5.6	2.8	—
	MXD 6 ^{*2}	42.0	39.9	37.8	33.6	29.4	25.2	21.0	16.8	12.6	8.4	4.2	—
(B)	MAH-g-EPM ^{*3}	30.0	28.5	27.0	24.0	21.0	18.0	15.0	12.0	9.0	6.0	3.0	—
(C)	EEA ^{*2} ($\Delta \gamma c = 3$)	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目	空気透過係数 ($\times 10^{-1} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)	1.62	1.99	2.45	3.70	5.59	8.44	12.74	19.24	29.05	43.86	66.23	100.00
	ヤング率 (MPa)	257	238	220	189	162	139	119	102	87	75	64	55
	ゴムとの融着性	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*1: 実施例

*2: 前記表脚注参照

*3: MAH-g-EPM: タフマー-MP0610 (三井石油化学)

表XI (実施例11)

成分	配合No	1	2 ^{*1}	3 ^{*1}	4 ^{*1}	5 ^{*1}	6 ^{*1}	7 ^{*1}	8 ^{*1}	9 ^{*1}	10	11	12
(A) PBT ^{*1}		60.0	57.0	54.0	48.0	42.0	36.0	30.0	24.0	18.0	12.0	6.0	—
(B) B-IIR ^{*2}		40.0	38.0	36.0	32.0	28.0	24.0	20.0	16.0	12.0	8.0	4.0	—
(C) UHMWPE ^{*2} (Δγc=1)		0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目	空気透過係数 (×10 ⁻¹¹ cc・cm/cm ² ・sec・cmHg)	4.41	4.95	5.55	6.99	8.79	11.07	13.93	17.53	22.07	27.77	34.96	44.00
	ヤング率 (MPa)	290	301	312	335	361	388	417	449	482	519	558	600
	ゴムとの融着性	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*1: 実施例

*2: 前記表脚注参照

*3: PBT: ウルトラデュア-B4550 (BASF)

表XII (実施例12)

成分	配合No	1	2 ^{*1}	3 ^{*1}	4 ^{*1}	5 ^{*1}	6 ^{*1}	7 ^{*1}	8	9	10	11	12
(A)	PBT ^{*2}	60.0	57.0	54.0	48.0	42.0	36.0	30.0	24.0	18.0	12.0	6.0	—
(B)	Br-IIR ^{*2}	40.0	38.0	36.0	32.0	28.0	24.0	20.0	16.0	12.0	8.0	4.0	—
(C)	EEA ^{*2} ($\Delta \gamma c = 3$)	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目	空気透過係数 ($\times 10^{-12}$ cc \cdot cm / cm ² \cdot sec \cdot cmHg)	4.41	5.15	6.03	8.23	11.25	15.37	21.00	28.69	39.20	53.57	73.19	100.00
	ヤング率 (MPa)	290	267	246	208	176	149	126	107	91	77	65	55
	ゴムとの融着性	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*1 : 実施例
*2 : 前記表脚注参照

表XⅢ (実施例13)

成分	配合Na	1	2 ^{*1}	3 ^{*1}	4 ^{*1}	5 ^{*1}	6 ^{*1}	7 ^{*1}	8 ^{*1}	9 ^{*1}	10	11	12
(A)	PBT ^{*2}	60.0	57.0	54.0	48.0	42.0	36.0	30.0	24.0	18.0	12.0	6.0	—
(B)	B r - ポリ(イソブチレン-p-メチルスタレン)	40.0	38.0	36.0	32.0	28.0	24.0	20.0	16.0	12.0	8.0	4.0	—
(C)	UHMWPE ^{*2} ($\Delta \gamma c = 1$)	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目	空気透過係数 ($\times 10^{-11}$ cc \cdot cm / cm ² \cdot sec \cdot cmHg)	4.24	4.77	5.36	6.78	8.56	10.82	13.67	17.27	21.82	27.56	34.83	44.00
	ヤング率 (MPa)	306	316	327	350	374	401	428	458	490	524	561	600
	ゴムとの融着性	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*1: 実施例

*2: 前記表脚注参照

表XIV (実施例14)

成分	配合Na	1	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8	9	10	11	12
(A) PBT*		60.0	57.0	54.0	48.0	42.0	36.0	30.0	24.0	18.0	12.0	6.0	—
(B) B r - ポリ (イソブチレン-p-メチルスチレン)		40.0	38.0	36.0	32.0	28.0	24.0	20.0	16.0	12.0	8.0	4.0	—
(C) EEA* ($\Delta \gamma c = 3$)		0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
測定項目													
空気透過係数 ($\times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)		4.24	4.97	5.82	7.99	10.95	15.02	20.60	28.26	38.76	53.16	72.91	100.00
ヤング率 (MPa)		306	281	258	217	183	154	130	109	92	78	65	55
ゴムとの融着性		×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

* 1 : 実施例
* 2 : 前記表脚注参照

【0051】実施例15及び16並びに比較例1及び2
B r - I I R又はB r - ポリ (イソブチレン-p-メチルスチレン) (B r - I PMS) に各種配合剤を混合し、密閉式ゴム用バンバリーミキサー中で混練し、次いでゴム用ロールを使用して厚さ2.5mmのゴムシート状とし、マスターバッチA及びBを作製した。このマスターバッチA又はBのシートをゴム用ベレタイザーでベレット化し、該ベレットを用いて、表XVIに示す各種配合割合(重量部)で成分(A)及び(C)と該マスターバッチとを2軸混練機にて混練し、更に加硫系を添加し混練中に樹脂マトリックス中にドメインとして分散したゴ

ムマスターバッチ成分を動的に加硫せしめた。二軸混練機で混合した該エラストマー組成物をストランド状に押し出し、該ポリマー組成物を更に樹脂用ベレタイザーでベレット化し、該ベレットを使用して次に樹脂用押出機で幅350mm、厚さ0.05mmのフィルムを作製した。得られたフィルムの空気透過係数及びヤング率を測定した。このフィルムをタイヤ成形用のドラムに巻き、その上にカーカス、サイドベルト、トレッド等のタイヤ部材を積層させ、インフレーションさせて、グリーンタイヤとした。グリーンタイヤは、加硫機で185℃、15分間、圧力2.3MPaにて加硫させ、タイヤサイズ165SR

13のタイヤに仕上げた。

【0052】一方比較例1として、グリーンタイヤの内面に厚さ約0.7mmのタイゴムを介して、以下の配合表に示す未加硫のブチルゴム組成物から成る約0.5mmのインナーライナー層を有するグリーンタイヤを成形し、その後、加硫して、タイヤを仕上げた（サイズ165SR13）。

【0053】

ブチルゴム配合（単位：重量部）

Br-IIR	100
カーボンブラック（GPF）	60
ステアリン酸	1
石油系炭化水素樹脂*1	10
パラフィン系プロセス油	10

* 3号ZnO	3
DM	1
硫黄	0.6

* 1：エッソ化学社製 エスコレッツ1102

又、比較例2として、相対するゴム層との臨界面張力差が3mN/m以下である熱可塑性樹脂を使用しない場合で、タイヤを仕上げた。

【0054】得られた空気入りタイヤのインナーライナー層（空気透過防止層）の重量測定、空気漏れ試験及びタイヤの耐久性試験を行ったところ、結果は表XVの通りであった。

【0055】

【表15】

*

表XV

成分	配合No	実施例15*1	実施例16*2	比較例1	比較例2*1
(A)	N6*3 MXD6*3	25.2 37.8	25.2 37.8	ブチルゴムを使用した一般のタイヤ	28.0 42.0
(B)	マスターバッチ	48.9(27)	48.9(27)		54.3(30)
(C)	EEA*3 SBS*3	10.0	10.0		
架橋系	ZnO DM イオウ	1.5 0.5 0.3	1.5 0.5 0.3		1.5 0.5 0.3
測定項目	空気透過係数 ($\times 10^{-12} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)	0.84	0.98	55	0.49
	ヤング率 (MPa)	244	217	15	287
	内圧低下率 (%/月)	0.63	0.74	2.7	0.38
	インナーライナー重量 (g)	46	46	650	46
	タイヤ走行耐久性	○	○	○	×

* 1：下記配合のマスターバッチAを使用
マスターバッチA配合系

Br-IIR	100
GPF	60
ステアリン酸	1
石油系炭化水素樹脂	10
パラフィン系プロセス油	10

Br-IIR：エッソ製ブチル2244（エッソ社）
GPF：シーストV（東海カーボン）
石油系炭化水素樹脂：エスコレッツ1102（エッソ）
パラフィン系プロセス油：マシン油22（昭和シェル石油）

* 2：下記配合のマスターバッチBを使用
マスターバッチB配合系

Br-IPMS(XP-50)	100
GPF	60
ステアリン酸	1
石油系炭化水素樹脂	10
パラフィン系プロセス油	10

XP-50：エッソ製ブチル（エッソ社）
GPF：シーストV（東海カーボン）
石油系炭化水素樹脂：エスコレッツ1102（エッソ）
パラフィン系プロセス油：マシン油22（昭和シェル石油）

* 3：前記各表脚注参照

【0056】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に従えば、タイヤ内の空気圧保持性を良好に保持し、かつ柔軟性を維持しつつ、しかもゴムとの接着性に優れており、タイヤの軽量化を図ることができる、空気入りタイヤの空気透過防止層に適したタイヤ用ポリマー組成物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るポリマー成分（A）及び（B）並びに本発明のポリマー組成物の空気透過係数とヤング率との関係を示すグラフ図である。

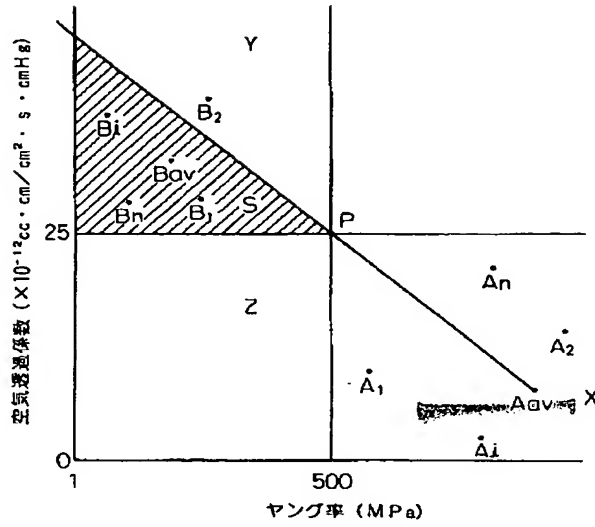
【図2】本発明の空気入りタイヤの構造を示す子午線方向半断面図である。

50 【符号の説明】

41

- 1...ビードコア
2...カーカス層

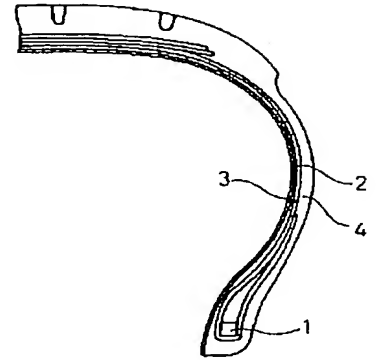
【図1】



42

- 3...インナーライナー層
4...サイドウォール

【図2】



- 1...ビードコア
2...カーカス層
3...インナーライナー層
4...サイドウォール

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.